

COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, LAMP AND LIGHT SOURCE

Publication number: JP2002368260

Publication date: 2002-12-20

Inventor: UDAGAWA TAKASHI

Applicant: SHOWA DENKO KK

Classification:

- International: H01L33/00; H01L21/205; H01L33/00; H01L21/02;
(IPC1-7): H01L33/00; H01L21/205

- european:

Application number: JP20010167535 20010604

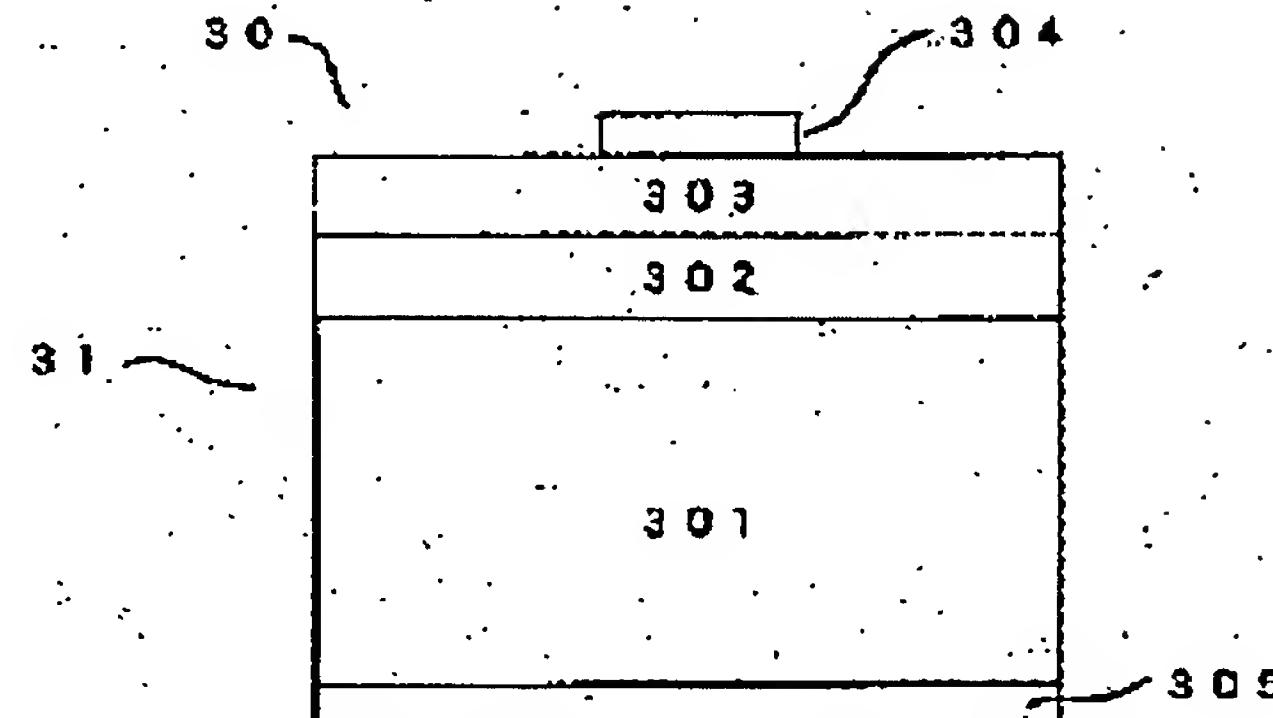
Priority number(s): JP20010167535 20010604

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002368260

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a GaAs_{1-X}P_X based light-emitting element, having a heterojunction structure, satisfactory for extracting emitted light, in place of a conventional homojunction structure.

SOLUTION: A light-emitting element is constituted, utilizing a heterojunction structure of gallium arsenide phosphide (GaAs_{1-X}P_X: 0 <= X <= 1) and a III-V compound semiconductor layer containing boron. In particular, the heterojunction of the mission layer and a III-V compound semiconductor layer containing boron having a forbidden band which is not narrower than that of gallium arsenide phosphide emission layer is utilized. The III-V compound semiconductor layer, containing boron, is composed of mixed crystal of boron arsenide phosphide(BAsP) or boron phosphide(BP).



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-368260

(P 2 0 0 2 - 3 6 8 2 6 0 A)

(43) 公開日 平成14年12月20日 (2002. 12. 20)

(51) Int. Cl. 7

H01L 33/00
21/205

識別記号

F I

H01L 33/00
21/205

テーマコード (参考)

B 5F041
5F045

審査請求 有 請求項の数13 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願2001-167535 (P 2001-167535)

(22) 出願日 平成13年6月4日 (2001. 6. 4)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電工株式会社総合研究所秩父研究室内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

F ターム(参考) 5F041 AA03 CA03 CA34 CA53 CA55

CA57 CA64 CA65 CA85

5F045 AA04 AB09 AB17 AC09 AC12

AD07 AE29 AF04 BB16 CA10

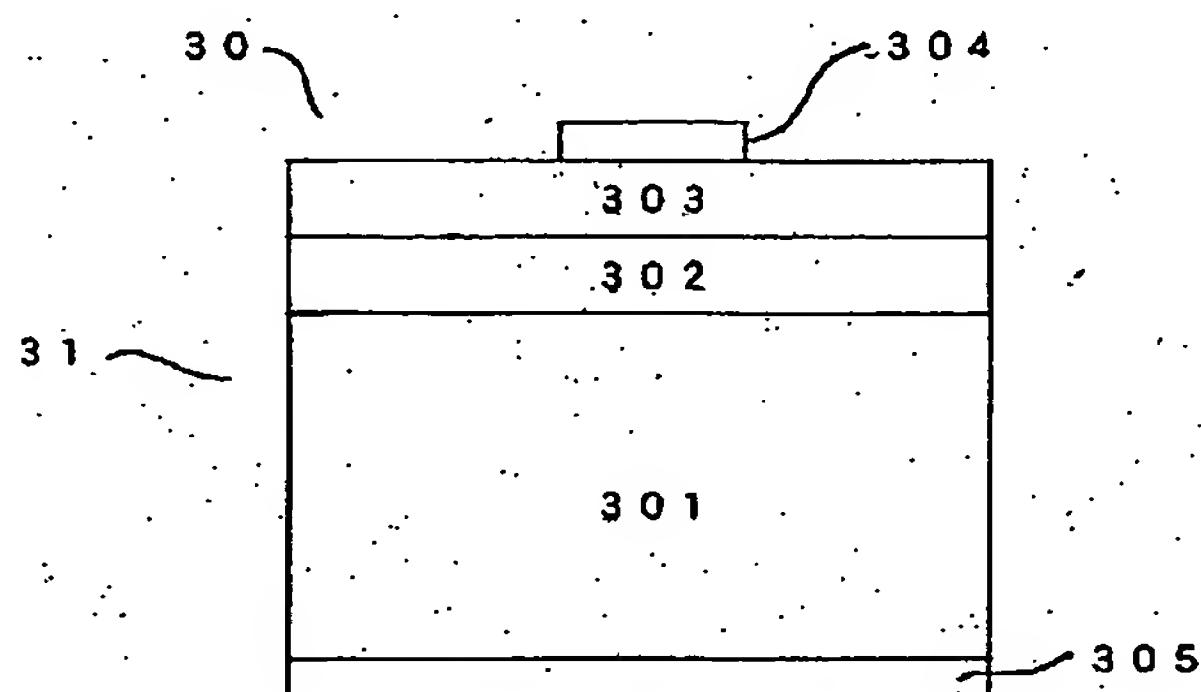
DA53 DA58 DA64

(54) 【発明の名称】 化合物半導体発光素子、その製造方法、ランプ及び光源

(57) 【要約】

【課題】 従来のホモ接合型構造に代替して、外部に発光を取り出すに好都合となるヘテロ接合構造を備えたG a A s_{1-x} P_x系発光素子を提供する。

【解決手段】 硅化リン化ガリウム (G a A s_{1-x} P_x : 0 ≤ x ≤ 1) 発光層に含硼素III-V族化合物半導体層を接合させたヘテロ接合構造を利用して発光素子を構成する。特に、硅化リン化ガリウム発光層以上の禁止帯幅を有する含硼素III-V族化合物半導体層を発光層にヘテロ接合させる。含硼素III-V族化合物半導体層を硅化リン化硼素 (B A s P) 混晶あるいはリン硼素 (B P) から構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 硒化リン化ガリウム ($\text{GaAs}_1-x\text{P}_x$: $0 \leq x \leq 1$) 層と、硼素 (B) と少なくともリン (P) または砒素 (As) とを含む含硼素III-V族化合物半導体層とから形成されるヘテロ接合構造を備えていることを特徴とする化合物半導体発光素子。

【請求項2】 ヘテロ接合構造を形成する硒化リン化ガリウム層が発光層であることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項3】 硒化リン化ガリウム層からなる発光層に、等電子的捕獲中心 (isoelectronic trap) を形成する不純物が添加されていることを特徴とする請求項2に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項4】 等電子的捕獲中心を形成する不純物が窒素 (N) であることを特徴とする請求項3に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項5】 ヘテロ接合構造を形成する硒化リン化ガリウム層からなる発光層と含硼素III-V族化合物半導体層とが、互いに異なる伝導形を有することを特徴とする請求項2乃至4の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項6】 含硼素III-V族化合物半導体層の禁止帯幅が、硒化リン化ガリウム層の禁止帯幅よりも0.2エレクトロンボルト (eV) 以上大であることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項7】 含硼素III-V族化合物半導体層を、多結晶または非晶質を主体とする半導体層から構成したことを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項8】 含硼素III-V族化合物半導体層が、硒化リン化硼素 (BAs_1-yP_y : $0 \leq y \leq 1$) であることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項9】 含硼素III-V族化合物半導体層が、リン化硼素 (BP) であることを特徴とする請求項8に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項10】 基板上に硒化リン化ガリウム層を積層し、該硒化リン化ガリウム層上に含硼素III-V族化合物半導体層を積層してヘテロ接合構造を形成する化合物半導体発光素子の製造方法において、基板上に硒化リン化ガリウム層を積層した後、該硒化リン化ガリウム層を積層した温度以下の温度で含硼素III-V族化合物半導体層を積層することを特徴とする請求項1乃至9の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項11】 含硼素III-V族化合物半導体層を250°C以上700°C以下の温度で形成することを特徴とする請求項10に記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項12】 請求項1乃至9の何れか1項に記載の化

10

合物半導体発光素子を用いたランプ。

【請求項13】 請求項12に記載のランプを用いた光源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硒化リン化ガリウム ($\text{GaAs}_1-x\text{P}_x$: $0 \leq x \leq 1$) 層と、硼素 (B) と少なくともリン (P) または砒素 (As) とを含む含硼素III-V族化合物半導体層とから形成されるヘテロ接合構造を利用して作製した化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 元素周期律の第III族及び第V族に属する元素からなるIII-V族化合物半導体から構成される発光素子のひとつに、例えば、硒化リン化ガリウム ($\text{GaAs}_1-x\text{P}_x$: $0 \leq x \leq 1$) からなる発光ダイオード (LED) がある (寺本巖著、「半導体デバイス概論」 ((株) 培風館 1995年5月30日発行初版)、118~121頁参照)。具体例として、GaP結晶層を発光層とした、発光波長を約555nmとする緑色帶のGaPからなるLEDが公知である (上記の「半導体デバイス概論」、118~121頁参照)。従来より実用化されているGaPからなるLEDでは、発光部はn形とp形の導電性GaP結晶層を同種 (homo) 接合させた構造からなっている (例えば、David Wood, "Optoelectronic Semiconductor Devices" (Prentice Hall Int. (UK). Ltd.) (1994)、99~102頁参照)。

20

【0003】 例えば、従来のGaPからなるLEDにあって、発光層として利用されているGaPは間接遷移型のIII-V族化合物半導体である。間接遷移型の半導体では、発光をもたらすキャリア (carrier) の放射再結合効率は低い (K. ジーガー著、「セミコンダクターの物理学 (下)」 ((株) 吉岡書店、1991年6月25日発行第1刷)、505~507頁参照)。このため、従来より発光強度の増大を目的として、等電子的捕獲中心 (isoelectronic trap) となる不純物を添加したGaP結晶層から発光層を構成するのが一般的となっている (上記の「半導体デバイス概論」、118~121頁参照)。例えば、窒素 (N) をアイソエレクトロニックトラップ作用を及ぼす不純物として添加したGaP結晶層を発光層とするGaP緑色LEDが知られている。

30

【0004】 しかし、従来のGaP緑色帶LEDの発光の波長は約555nmである。これは、GaPの室温での禁止帯幅である約2.26eVに対応する波長と略同等となっている (上記の「半導体デバイス概論」、28頁参照)。このため、従来のGaPホモ接合構造からなるLEDでは、発光がGaP結晶層に吸収されてしまう

50

欠点があった。即ち、発光を外部に取り出すに好都合な接合構成とはなっていない問題が残存していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のホモ接合構造からではなく、発光層よりも禁止帯幅を大とする半導体層とのヘテロ接合構造から構成して外部への発光の取り出し効率を増大させれば従来よりも発光強度に優れる $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) からなる LED が構成できると期待される。しかし、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 系 LED にあって、発光強度の増大に寄与できる好適で且つ簡便に形成できる実用的なヘテロ接合構造の構成は提供されていない。

【0006】本発明は、上記の従来技術の問題点を解決すべくなされたもので、従来のホモ接合型構造に代替して、ヘテロ接合構造を備えた $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 系発光素子を提供する。特に、外部に発光を取り出すに好都合となる、禁止帯幅を $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) よりも大とする含硼素 III-V 族化合物半導体とのヘテロ接合構造を具備した $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 系発光素子を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、次の(1)乃至(9)に記載の含硼素 III-V 族化合物半導体と砒化リン化ガリウム ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$: $0 \leq x \leq 1$) 層とのヘテロ接合構造を具備した化合物半導体発光素子である。

(1) 糜化リン化ガリウム ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$: $0 \leq x \leq 1$) 層と、硼素 (B) と少なくともリン (P) または砒素 (As) とを含む含硼素 III-V 族化合物半導体層とから形成されるヘテロ接合構造を備えていることを特徴とする化合物半導体発光素子。

(2) ヘテロ接合構造を形成する砒化リン化ガリウム層が発光層であることを特徴とする前記(1)に記載の化合物半導体発光素子。

(3) 糜化リン化ガリウム層からなる発光層に、等電子的捕獲中心 (isoelectronic trap) を形成する不純物が添加されていることを特徴とする前記(2)に記載の化合物半導体発光素子。

(4) 等電子的捕獲中心を形成する不純物が窒素 (N) であることを特徴とする前記(3)に記載の化合物半導体発光素子。

(5) ヘテロ接合構造を形成する砒化リン化ガリウム層からなる発光層と含硼素 III-V 族化合物半導体層とが、互いに異なる伝導形を有することを特徴とする前記(2)乃至(4)の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子。

(6) 含硼素 III-V 族化合物半導体層の禁止帯幅が、砒化リン化ガリウム層の禁止帯幅よりも 0.2 エレクトロンボルト (eV) 以上大であることを特徴とする前記(1)乃至(5)の何れか1項に記載の化合物半導

体発光素子。

(7) 含硼素 III-V 族化合物半導体層を、多結晶または非晶質を主体とする半導体層から構成したことを特徴とする前記(1)乃至(6)の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子。

(8) 含硼素 III-V 族化合物半導体層が、砒化リン化硼素 (BAs_1-yP_y : $0 \leq y \leq 1$) であることを特徴とする前記(1)乃至(7)の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子。

(9) 含硼素 III-V 族化合物半導体層が、リン化硼素 (BP) であることを特徴とする前記(8)に記載の化合物半導体発光素子。

【0008】また、本発明は、前記(1)～(9)に記載の化合物半導体発光素子を好都合に提供するための次の(10)(11)に記す化合物半導体発光素子の製造方法を提供する。

(10) 基板上に砒化リン化ガリウム層を積層し、該砒化リン化ガリウム層上に含硼素 III-V 族化合物半導体層を積層してヘテロ接合構造を形成する化合物半導体発光素子の製造方法において、基板上に砒化リン化ガリウム層を積層した後、該砒化リン化ガリウム層を積層した温度以下の温度で含硼素 III-V 族化合物半導体層を積層することを特徴とする前記(1)乃至(9)の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

(11) 含硼素 III-V 族化合物半導体層を 250°C 以上 700°C 以下の温度で形成することを特徴とする前記(10)に記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

【0009】また本発明では、次の(12)に記載のランプ及び(13)に記載の光源を提供する。

(12) 前記(1)乃至(9)の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子を用いたランプ。

(13) 前記(12)に記載のランプを用いた光源。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施形態では、結晶基板上に設けた $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 層に、硼素 (B) と少なくともリン (P) または砒素 (As) とを含む含硼素 III-V 族化合物半導体層を異種接合させてヘテロ接合構造を構成する。結晶基板の材料としては、BP 単結晶 (Kristall und Technik, 2 (4) (1967)、523～534 頁参照)、サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、炭化珪素 (SiC)、リン化ガリウム (GaP)、砒化ガリウム (GaAs) 並びにシリコン (珪素単結晶) が例示できる。

【0011】また本発明の第2の実施形態では、含硼素 III-V 族化合物半導体を $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) からなる発光層にヘテロ接合させ、ヘテロ接合構造の発光部を構成する。

【0012】ヘテロ接合をなす含硼素 III-V 族化合物半導体として、組成式 $\text{Al}_\alpha\text{B}_\beta\text{Ga}_\gamma\text{In}_\delta\text{As}_\epsilon$ ($0 \leq \alpha < 1$ 、 $0 < \beta \leq 1$ 、 $0 \leq \gamma <$

1、 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 1$ ）で表記されるI—I—V族化合物半導体が例示できる。例えば、リン化硼素（B P）及び砒化硼素（B A s）或いはその混晶が挙げられる。例えば、リン化アルミニウム・硼素混晶（A l₂ B_{1-x} P : 0 ≤ Z < 1）や砒化アルミニウム・硼素混晶（A l₂ B_{1-x} A s）がある。また、例えば、リン化硼素・ガリウム混晶（B_{1-x} G a₂ P : 0 ≤ Z < 1）或いはリン化硼素・インジウム混晶（B_{1-x} I n₂ P : 0 ≤ Z < 1）等が挙げられる。例えば、B P層は、有機金属化学的気相堆積（MOCVD）法（Inst. Phys. Conf. Ser., No. 129 (IOP Publishing Ltd., 1993)、157~162頁参照）、分子線エピタキシャル（MBE）法（J. Solid State Chem., 133 (1997)、269~272頁参照）、ハライド（halide）法（①「日本結晶成長学会誌」、Vol. 24、No. 2 (1997)、150頁及び②J. Appl. Phys., 42 (1) (1971)、420~424頁参照）、及びハイドライド（hydride）法等の気相成長手段に依り成長できる（①J. Crystal Growth, 24/25 (1974)、193~196頁及び②J. Crystal Growth, 132 (1993)、611~613頁参照）。

【0013】本発明の第3の実施形態では、等電子的捕獲中心（isoelectronic trap）を含むG a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）からなる発光層に、上記の含硼素I—I—V族化合物半導体層をヘテロ接合させる。G a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）について等電子的捕獲中心として作用する代表的な不純物には窒素（N）が挙げられる（上記の「半導体デバイス概論」、118頁参照）。その他の等電子的捕獲中心として作用する不純物にビスマス（B i）がある。また、等電子的捕獲中心と同様にして作用する不純物に、亜鉛（Z n）と酸素（O）が対となったZ n—O対と呼ばれる不純物がある。等電子的不純物を含むG a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）からは強度的に優れる発光層を構成できる利点がある。等電子的不純物である窒素を含むG a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）発光層は、例えば、液相エピタキシャル（LPE）法、ハロゲン（halogen）またはハイドライド（hydride）気相エピタキシャル（VPE）法或いはMOCVD法等による成長時に、アンモニア（N H₃）或いはヒドラジン（H₂ N N H₂）類等を窒素源として窒素を添加すれば形成できる。窒素は発光層内の原子濃度を約 1×10^{18} cm⁻³を越える様に添加（doping）するのが望ましい。

【0014】本発明の第4の実施形態では、n形G a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）発光層には、p形の含硼素I—I—V族化合物半導体層を接合させてヘテロ接合を構成する。また、p形G a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）発光層にはn形の含硼素I—I—V族化合物半導体層を接合さ

10

20

30

40

50

せてヘテロ接合を構成する。発光層とは反対の伝導形の含硼素I—I—V族化合物半導体層を接合させることにより、p n接合型のヘテロ接合構造を構成できる。p n接合型ヘテロ接合構造は、化合物半導体発光素子を構成するための発光部として優位に利用できる。G a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）発光層並びに含硼素I—I—V族化合物半導体層共々、p形伝導層は成膜時に亜鉛（Z n）、マグネシウム（M g）等の第II族または炭素（C）等の第IV族不純物を添加して得られる。n形伝導層は珪素（S i）、錫（S n）等の第IV族、または硫黄（S）またはセレン（S e）などの第VI族不純物を添加して得られる。また、上記の元素のイオンをイオン注入手段により注入すればp形或いはn形伝導層を得ることができる。

【0015】G a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）発光層に、より禁止帯幅を大とする含硼素I—I—V族化合物半導体層をヘテロ接合させると、キャリアの「閉じ込め」効果を発揮するヘテロ接合構造を構成できる。発光層よりも約0.1 eV高い禁止帯幅の含硼素I—I—V族化合物半導体層を接合させると、キャリアの「閉じ込め」効果が顕現される。発光層より禁止帯幅を0.2 eV以上大とする含硼素I—I—V族化合物半導体層を接合させれば、発光層との接合界面に於けるバンド（band）不連続性は増し、キャリアをより効果的に閉じ込められる利点がある。従って、本発明の第5の実施形態からは、G a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）発光層より禁止帯幅を0.2 eV以上大とする含硼素I—I—V族化合物半導体層をキャリアの「閉じ込め」効果を発揮する障壁層として、発光層に接合させてヘテロ接合構造を構成できる。

【0016】本発明の第6の実施形態では、含硼素I—I—V族化合物半導体層を多結晶または非晶質を主体として構成する。G a P単結晶の格子定数は5.450 Åであり、また、G a A sの格子定数は5.654 Åである（上記の「半導体デバイス概論」、28頁参照）。一方、例えば、リン化硼素（B P）の格子定数は4.538 Åである（上記の「半導体デバイス概論」、28頁参照）。また、例えば、砒化硼素（B A s）の格子定数は4.777 Åであるため（上記の「半導体デバイス概論」、28頁参照）、B PとB A sとの混晶であるB A s_{1-y} P_y（0 ≤ Y ≤ 1）とG a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）とは格子不整合の関係にある。例えば、インジウム組成を約0.32（=32%）とするB_{0.68}I_{0.32}P混晶（格子定数=5.450 Å）の如くG a Pと格子整合をなすB P系混晶もあるが、含硼素I—I—V族化合物半導体と発光層をなすG a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）とは総じて格子不整合の関係にある。従って、G a A s_{1-x} P_x（0 ≤ X ≤ 1）発光層とヘテロ接合させる含硼素I—I—V族化合物半導体層を単結晶層から構成すると、格子のミスマッチ（mismatch）に起因して

多量の結晶欠陥が発生するため粗悪な結晶性の含硼素ⅠⅠ-Ⅴ族化合物半導体層が帰結される。このため、本発明では、発光層には、格子ミスマッチを緩和して結晶性に優れる作用を発揮できる多結晶層、更に望ましくは非晶質を主体とする含硼素ⅠⅢ-Ⅴ族化合物半導体層をヘテロ接合させることとする。多結晶層、更に望ましくは非晶質を主体として構成された含硼素ⅠⅢ-Ⅴ族化合物半導体層からは、ミスフィット転位等の結晶欠陥を介しての素子駆動電流の発光層への短絡的な流通等の不具合を抑制できる効果が得られる。

【0017】多結晶層、更に望ましくは非晶質を主体とする含硼素ⅠⅢ-Ⅴ族化合物半導体層は一般には、単結晶層が得られる温度よりも低温で形成できる。また、非晶質層は多結晶層よりも更に低温で形成できる。例えば、単結晶のリン化硼素(BP)を形成するための温度は、トリエチル硼素($(C_2H_5)_3B$)／ホスフィン(PH_3)系常圧MOCVDでは概して、700°C以上である(米国特許US-6,069,021号参照)。また、三塩化硼素(BCl_3)／三塩化リン(PCl_3)系ハロゲンVPE法では、BP単結晶が得られる温度範囲は、1030°C以上で1080°C以下の僅か50°Cの範囲となっている(西永頌、「化合物半導体のヘテロエピタキシー」(「応用物理」、第45巻第9号(1976)、891～897頁参照)。この単結晶BP層の形成温度に対し、多結晶BP層は大凡、500°C以上で700°C以下の広い温度範囲で得られる。また、非晶質を主体とするBP層は更に、低温の約250°C～約500°Cの温度範囲で形成できる。従って、多結晶または非晶質を主体とする含硼素ⅠⅢ-Ⅴ族化合物半導体層は、250°C以上700°C以下の温度で積層することにより得ることができる。障壁層の結晶形態(構造)は一般的なX線回折法(XRD)や電子線回折法に依る回折パターンから知れる。単結晶からは斑点(spot)状の回折点が帰結される(J. Crystal Growth, 70(1984)、507～514頁参照)。

【0018】本発明の第7の実施形態では、発光層に $BA_{s_1, y}P_x$ ($0 \leq Y \leq 1$)を接合させてヘテロ接合構造を構成する。BPのイオン結合度(フィリップスのイオン結合度)は0.006と低い(フィリップス著、「半導体結合論」((株)吉岡書店、1985年7月25日発行第3刷)、51頁参照)。 BA_s のイオン結合度は更に小さく0.002であり(上記の「半導体結合論」、51頁参照)、全んど共有結合性の半導体である。このため、 $BA_{s_1, y}P_x$ ($0 \leq Y \leq 1$)では、立方晶閃亜鉛鉱結晶型の縮帶した価電子帯構造と相まって、添加した不純物の電気的活性化率は大となる。このため、例えば、障壁層として好適なキャリア濃度を有する導電性の結晶層が得られ易い利点がある。障壁層としては、キャリア濃度が約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ～約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となる様にドーピング(doping)されてい

10

20

30

40

50

るのが好ましい。障壁層の層厚は例えば、約30nmから約500nmとし、低いキャリア濃度の場合程、層厚は厚くするのが望ましい。

【0019】特に、 $BA_{s_1, y}P_x$ 3元混晶に比較して、構成元素数がより少ない2元結晶のBPはより簡便に形成できる。BPは一種のⅢ-Ⅴ族化合物半導体であり(Nature, 179 (No. 4569) (1957)、1075頁参照)、気相成長手段により得たBP層の禁止帯幅は約6eVであるとされている(Phys. Rev. Lett., Vol. 4, No. 6 (1960)、282～284頁参照)。しかし一方で、例えば、上記の成長反応系を利用したMOCVD法により、成長速度を毎分2nm以上30nm以下の範囲内で精密に制御すれば禁止帯幅を約3eVとするBP層が獲得できる。この様な禁止帯幅を室温で有するBP層は、障壁層として特に好都合に利用できる。発光層をなす $GA_{s_1, x}P_x$ ($0 \leq X \leq 1$)の採り得る最大の禁止帯幅は、 GA_P の室温禁止帯幅に相当する室温で2.26eVである。また、 GA_P のΓ帯の禁止帯幅は2.77eVである(W. A. ハリソン著、「固体の電子構造と物性-化学結合の物理-(上巻)」(1987年5月30日、現代工学社発行、二版)、269参照)。従って、禁止帯幅を約3eVとするBPから障壁(cяд)層を構成すれば、 GA_P のΓ帯に於いて禁止帯幅の差異は約0.23eVとなり、キャリアの「閉じ込め」作用を及ぼせる効果が挙げられる。従来の約6eVと極めて高い禁止帯幅のBP層からは、バンド不連続性がより大きな障壁層を構成できるが、逆に禁止帯幅の差異が大きいために、発光素子の順方向電圧(所謂、 V_f)を低減するに然したる効果を及ぼせない難点がある。従って、本発明の第8の実施形態では、充分な障壁作用を発揮しつつ、且つ V_f を徒に増大させない適度の禁止帯幅を有するBP層から含硼素ⅠⅢ-Ⅴ族化合物半導体層を構成するのを好適な実施態様とする。

【0020】また、障壁層に加えて例えば、禁止帯幅を約3eVとするBP層からは、約413nmより長波長の発光を効率的に透過する発光透過層を構成できる。例えば、 GA_P 発光層からの波長を約555nmとする緑色帯発光を都合良く透過できる発光透過層が得られる。従って、緑色光を出射する GA_P 発光層上にBPからなる障壁層を兼用する発光透過層を設けてヘテロ接合型の GA_P LEDを構成することとすれば、従来のホモ接合型 GA_P 緑色LEDに於ける GA_P 層による発光の吸収を回避できるため、発光の外部への取り出し効率の高いヘテロ接合型 GA_P LEDがもたらされる。また、発光透過層(窓層)を兼用できる障壁層を利用すれば、単純化された積層構造をもってヘテロ接合型発光素子を簡便に構成できる利点がある。

【0021】含硼素ⅠⅢ-Ⅴ族化合物半導体層を $GA_{s_1, x}P_x$ ($0 \leq X \leq 1$)層の形成温度を越えない温度

で形成すると、高温環境下での保持に因るヘテロ接合界面の乱雑化等の熱変性を回避できる。このため、本発明の9の実施形態では、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ ($0 \leq x \leq 1$) 層上に、当該層の形成温度以下の温度に於いて含硼素III-V族化合物半導体層を接合させてヘテロ接合構造を形成する。例えば、窒素(N)をアイソエレクトロニック不純物として含むn形 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ ($0 \leq x \leq 1$) 発光層を780°Cで形成した後、同温度で続けてp形の含硼素III-V族化合物半導体層を接合させてヘテロ接合構造を形成する。即ち、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ ($0 \leq x \leq 1$) 発光層の形成温度以下の温度で、含硼素III-V族化合物半導体層を形成する手段をもって、被熱に因る発光層とのヘテロ接合界面の乱雑化を回避するものである。

【0022】また、上記の如く多結晶または非晶質を主体とする含硼素III-V族化合物半導体層は、単結晶層を得るための温度より低温である。従って、含硼素III-V族化合物半導体層を多結晶または非晶質を主体として構成すれば、乱雑化による接合界面の平坦の劣化を防止することに、より効果が挙げられる。これより、例えば、順方向電圧(V_f)等の特性が均一とするLEDを構成できる利点がある。従って本発明では、含硼素III-V族化合物半導体層を多結晶層または非晶質を主体とする層が得られる低温で形成することとするのが好ましい。

【0023】また、含硼素III-V族化合物半導体層を250°C以上700°C以下、より好ましくは300°C以上550°C以下の低い温度で形成することとすれば、p形及びn形不純物の相互拡散を抑制できる利点がある。このため、優れた整流性を維持したpn接合構造が構築でき、従って、逆方向耐圧が高く且つ順方向電圧の低いpn接合型ヘテロ接合LEDを構成するに効果が奏される。本発明の第10の実施形態の一例として、750°Cで形成したn形GaP発光層に、350°Cで形成したp形の非晶質BP層をヘテロ接合させる例が挙げられる。形成温度を低温とする程、非晶質を主体とする含硼素III-V族化合物半導体層を得るのに好都合となる。

【0024】本発明に依る化合物半導体発光素子を用いれば、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ ($0 \leq x \leq 1$) 発光層にヘテロ接合させた含硼素III-V族化合物半導体層による窓(window)層の効果により高輝度のランプを構成できる。例えば、図1に例示する如く、基板11上にGaP発光層とリン化硼素(BP)層とのヘテロ接合構造12を備えたLED10を、台座15上の銀(Ag)或いはアルミニウム(Al)等の金属を鍍金した碗体16の中央部に導電性の接合材で固定する。これより、基板11の底面に設けた一方の極性の裏面電極14を台座15に付属する一方の端子17に電気的に接続させる。また、ヘテロ接合構造12上に設置した表面電極13を金

線等で他方の端子18に結線する。そして一般的な半導体封止用のエポキシ樹脂19でLEDを囲繞する様に封止すれば、図1に示すような本発明に係わるランプを構成できる。

【0025】一般的な半導体封止用のエポキシ樹脂19の屈折率は約1.5前後である。また、含硼素III-V族化合物半導体にあってMOCVD手段で形成された多結晶リン化硼素(BP)の波長555nmの緑色光についての屈折率は約2.6である。また、GaP単結晶の屈折率は約3.5である。従って例えば、GaP発光層とBP層とのヘテロ接合構造12を備えたLED10をエポキシ樹脂で封止する構成とすれば、発光の取り出し方向、即ち、発光層から窓層を経由して封止樹脂方向に屈折率が順次、減少する外部への発光の取り出し経路を構成できる。従って、発光を外部へ広角に発散して取り出せるため、高輝度のランプを提供できる。また、本発明によれば約200μm～約300μm角の小型のLEDも形成できるため、設置容積を小とする表示器等として好適な小型のランプを構成できる。

【0026】上記の本発明のLEDを用いたランプは、様々な光源として利用することができる。例えば、複数のランプを電気的に並列に接続させて、定電圧駆動型の光源を構成できる。また、電気的に直列にランプを接続して定電流型の光源を構成できる。これらのLEDのランプを利用する光源は、従来の白熱型の光源とは異なり、点灯によりさほど放熱を伴わないため、冷光源として特に有用に利用できる。例えば、冷凍食品の展示用光源として利用できる。また、含硼素III-V族化合物半導体層をヘテロ接合層として具備するLEDは、従来の $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ ($0 \leq x \leq 1$) 系ホモ接合型LEDに比較すれば高輝度であるため、本発明のLEDを用いたランプは、例えば、屋外表示器、交通信号を提示するための信号器、方向指示器或いは照明機器等の光源を構成するのに好適に使用できる。

【0027】

【作用】 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ ($0 \leq x \leq 1$) からなる発光層にヘテロ接合させた含硼素III-V族化合物半導体層、特に発光層以上の禁止帯幅を有する含硼素III-V族化合物半導体層は、発光層との禁止帯幅との差異、即ちバンドオフセット(障壁差)があるため、発光領域にキャリアを閉じ込める作用を発揮する。

【0028】また、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ ($0 \leq x \leq 1$) 発光層にヘテロ接合させた、発光層以上の禁止帯幅を有する含硼素III-V族化合物半導体層は、発光領域からの発光を外部へ効率的に透過する作用を有する。

【0029】

【実施例】(実施例1) 本実施例1では、含硼素III-V族化合物半導体層としてリン化硼素(BP)層を備えたリン化ガリウム(GaP)を発光層とするヘテロ接合型のLEDを作製した例を用いて本発明を具体的に説

明する。本実施例1で作製したLED20の断面構造を図2に模式的に示す。

【0030】LED20用途の積層構造体21は、亜鉛(Zn)ドープでp形の(100)面を有するGaP単結晶を基板201として構成した。基板201の表面を硝酸(HNO₃)と塩酸(HCl)との混合液を用いて室温でエッティングした後、表面上に一般的な液相エピタキシャル(liquid-phase epitaxial)手段に依り、亜鉛(Zn)ドープのp形GaP層202を積層した。亜鉛ドープのp形GaP層202の積層温度は780°Cとした。また、キャリア濃度は約4×10¹⁸cm⁻³とし、層厚は約2.5μmとした。

【0031】p形GaP層202上には、同じく780°Cで珪素(Si)ドープのn形GaP層からなる発光層203を積層した。発光層203のキャリア濃度は約5×10¹⁷cm⁻³とし、層厚は約0.7μmとした。発光層203の成長時には、アンモニア(NH₃)ガスを利用して窒素(N)をアイソエレクトロニック不純物として発光層203に添加した。窒素の添加量はGaP発光層203中の窒素原子濃度が約6×10¹⁸cm⁻³となる様に設定した。

【0032】n形GaP発光層203上には、トリエチル硼素((C₂H₅)₃B)／ホスフィン(PH₃)／水素(H₂)系常圧MOCVD法により、350°Cで非晶質を主体とするリン化硼素(BP)からなるヘテロ接合層204を積層した。GaP発光層203とのヘテロ接合層204は、珪素(Si)をドーピングした、キャリア濃度を約1×10¹⁸cm⁻³とするn形BP層から構成した。層厚は約0.4μmとした。ヘテロ接合層204をなすBPの禁止帯幅を、偏光分光解析法で測定した屈折率(index of refraction)と消衰係数(extinction coefficient)を利用して求めたところ、室温で約3.1eVとなつた。

【0033】積層構造体21の最表層をなすリン化硼素(BP)ヘテロ接合層204の表面の中央部には、直径を約120μmとする円形のn形オーミック電極205を配置した。n形電極205は金・ゲルマニウム合金(Au95質量%・Ge5質量%)を一般的な真空蒸着手段により被着させて形成した。また、GaP単結晶基板201の裏面の略全面には、金・亜鉛合金(Au97質量%・亜鉛3質量%)からなる真空蒸着膜を被着してp形オーミック電極206を形成して、LED20を構成した。

【0034】n形及びp形両オーミック電極205、206間に順方向に電流を通流して緑色光を発光させた。順方向電流を20ミリアンペア(mA)とした際の発光の中心波長は約555nm～556nmであった。発光波長に対応する遷移エネルギー(約2.3eV)よりも大きな室温禁止帯幅(=3.1eV)を有するリン化硼

素(BP)層204を発光層203に窓層としてヘテロ接合させる構成としたため、チップ(chip)状態での発光出力は約14ミリカンデラ(mcd)に到達した。即ち、従来のGaPホモ接合型緑色LEDの発光出力が約7～10mcdであるのに比較すれば、約1.4～2.0倍の高い発光出力のGaPヘテロ接合型LEDが提供されることとなった。順方向電流を20mAとした際の順方向電圧(所謂、Vf)は約2.3Vであった。また、逆方向電流を10マイクロアンペア(μA)と規定した場合の逆方向電圧は5Vを越え、整流特性に優れるLEDが提供された。

【0035】(実施例2)本実施例2では、実施例1とは異なる積層構成からなる、リン化硼素(BP)／リン化ガリウム(GaP)ヘテロ接合型LEDを例にして、本発明を具体的に説明する。本実施例2に係わるLED30の断面構造を図3に模式的に示す。

【0036】LED30用途の積層構造体31は、珪素(Si)ドープでn形の(100)面を有するGaP単結晶を基板301として用いた。基板301の表面を王水(HNO₃ : HCl = 1 : 3の混合液)を用いて室温でエッティングした後、基板表面上に一般的な液相エピタキシャル手段に依り、珪素(Si)ドープのGaP層を発光層302として積層した。珪素ドープのn形GaP発光層302の積層温度は750°Cとした。また、キャリア濃度は約4×10¹⁷cm⁻³とし、層厚は約1.5μmとした。発光層302の成長時には、アンモニア(NH₃)ガスを利用して窒素(N)をアイソエレクトロニック不純物として発光層302に添加した。窒素の添加量はGaP発光層302中の窒素原子濃度が約5×10¹⁸cm⁻³となる様に設定した。

【0037】n形GaP発光層302上には、(C₂H₅)₃B／PH₃／H₂系常圧MOCVD法により、400°Cで非晶質を主体とするマグネシウム(Mg)ドープでp形のリン化硼素(BP)からなるヘテロ接合層303を積層した。ヘテロ接合層303の成長時に於けるV/III比率(=PH₃ / (C₂H₅)₃Bの比率)は実施例1の場合の50から30に低下させた。また、層の成長速度は実施例1と同じく10nm/分とした。マグネシウム(Mg)はビスーシクロペンタジエニルマグネシウム(bis-(C₅H₅)₂Mg)を用いてドーピングし、ヘテロ接合層303のキャリア濃度は約7×10¹⁸cm⁻³とした。ヘテロ接合層303の層厚は約0.5μmとした。屈折率と消衰係数の波長依存性から求めたヘテロ接合層303を構成するBP層の室温の禁止帯幅は約3.1eVとなつた。また、波長を555nmの緑色光に対する屈折率は約2.6であった。

【0038】p形ヘテロ接合層303の表面の中央部に直径を約110μmとする円形のp形オーミック電極304、n形GaP単結晶基板301の裏面にn形オーミック電極305をそれぞれ設置してLED30を構成し

た。p形オーミック電極304は金・亜鉛合金(Au97質量%・亜鉛3質量%)真空蒸着膜から構成した。また、n形オーミック電極305は金・ゲルマニウム合金(Au95質量%・Ge5質量%)真空蒸着膜から形成した。n形オーミック電極305はGaP単結晶基板301の裏面の略全面に形成した。

【0039】p形及びn形両オーミック電極304、305間に順方向に電流を通流して緑色光を発光させた。順方向電流を20ミリアンペア(mA)とした際の発光の中心波長は約555nmとなった。発光波長に対応する遷移エネルギー(約2.3eV)よりも大きな室温禁止帯幅(=3.1eV)を有するリン化硼素(BP)層303を発光層302に障壁層を兼用する窓層としてヘテロ接合させる構成としたため、チップ(chip)状態での発光出力は平均して約15mcdに到達した。即ち、従来のGaPホモ接合型緑色LEDの発光出力が約7mcd～約10mcdであるのに比較すれば、平均して約1.5倍から約2.0倍の高い発光出力のGaPヘテロ接合型LEDが提供された。順方向電流を20mAとした際の順方向電圧(所謂、Vf)は約2.4Vであった。また、逆方向電流を10マイクロアンペア(μA)と規定した場合の逆方向電圧は5Vを越えるものとなり、逆耐圧特性に優れるヘテロ接合型GaPLEDがもたらされた。

【0040】(実施例3)本実施例3では、砒化リン化硼素(BAs_{1-x}P_x)からなる含硼素III-V族化合物半導体層と砒化リン化ガリウム(GaAs_{1-x}P_x:0≤x≤1)混晶からなる発光層とのヘテロ接合構造を備えたLEDを例にして、本発明を具体的に説明する。本実施例4に係わるLED40の断面構造を図4に模式的に示す。

【0041】LED40用途の積層構造体41は、珪素(Si)ドープでn形の(100)面を有するGaAs単結晶を基板401として構成した。基板401の表面上には、一般的なガリウム(Ga)/アルシン(AsH₃)/PH₃/H₂系ハイドライド(hydride)気相成長手段に依り、珪素(Si)ドープのGaAs_{1-x}P_x(0≤x≤1)組成勾配層402を積層した。珪素ドープのn形GaAs_{1-x}P_x組成勾配層402の積層温度は720°Cとした。また、キャリア濃度は約5×10¹⁷cm⁻³とし、層厚は約3μmとした。GaAs_{1-x}P_x(0≤x≤1)組成勾配層402のリン組成(=x)はGaAs基板401との接合界面で0(零)とし、表面で約0.87となる様に直線的に増加させた。

【0042】n形GaAs_{1-x}P_x組成勾配発光層402上には、上記のハイドライド気相成長手段によりリン(P)組成比を約0.87と一定としたn形のGaAs_{0.13}P_{0.87}発光層403を積層した。発光層403の層厚は約1μmとした。発光層403には、アンモニア(NH₃)ガスを利用して窒素(N)を等電子的トラップ

不純物として約6×10¹⁸cm⁻³の濃度で含有させた。

【0043】発光層403上には、(C₂H₅)₃B/P_{H₃}/AsH₃/H₂系常圧MOCVD法により、400°Cで非晶質を主体とするマグネシウム(Mg)ドープのp形砒化リン化硼素(BAs_{0.10}P_{0.90})からなるヘテロ接合層404を積層した。ヘテロ接合層404の形成時に於けるV/I_{II}比率(=(PH₃+AsH₃)/(C₂H₅)₃B比率)は実施例2と同じく30とし、また、成長速度は約20nm/分とした。マグネシウム(Mg)のドーピング源には、ビスーシクロペンタジエニルマグネシウム(bis-(C₅H₅)₂Mg)を用いた。ヘテロ接合層404のキャリア濃度は約2×10¹⁸cm⁻³とした。層厚は約0.5μmとした。屈折率と消衰係数の波長依存性を求めたヘテロ接合層404を構成するp形砒化リン化硼素(BAs_{0.10}P_{0.90})層の室温の禁止帯幅は約2.9eVであった。

【0044】p形ヘテロ接合層404の表面の中央部に直径を約130μmとする円形のp形オーミック電極405、n形GaAs単結晶基板401の裏面にn形オーミック電極406をそれぞれ設置してLED40を構成した。p形オーミック電極405は金・亜鉛合金(Au97質量%・亜鉛3質量%)真空蒸着膜から構成した。また、n形オーミック電極406は金・ゲルマニウム合金(Au95質量%・Ge5質量%)真空蒸着膜から形成した。n形オーミック電極406はGaAs単結晶基板401の裏面の略全面に被着させた。

【0045】p形及びn形両オーミック電極405、406間に20mAの順方向電流を通流したところ波長を約582nmとする黄色帶の発光を得た。チップ(chip)状態での発光出力は平均して約7mcdに到達した。即ち、従来のGaAs_{1-x}P_xからなるpn接合型のホモ接合黄色LEDの発光出力の約2倍の高い発光出力をもたらせるGaAs_{1-x}P_xヘテロ接合型LEDが提供された。これは、発光波長(=582nm)に対応する遷移エネルギー(≈2.1eV)よりも充分に大きな室温禁止帯幅(≈2.9eV)を有する砒化リン化硼素(BAs_{1-x}P_x)層404から発光層403にヘテロ接合する障壁層兼窓層を構成することに依って、発光の外部への取り出し効率が増大したためである。また、20mAの順方向電流でのV_fは約2.3Vであった。また、逆方向電流を10マイクロアンペア(μA)と規定した場合の逆方向電圧は5Vを越え、逆耐圧特性に優れるpn接合が帰結されていることが示された。これは、ヘテロ接合層404を発光層403よりも低温で形成することとしたため、ヘテロ接合層404と発光層403との接合界面は乱雑化されず、良好な平坦性のpn接合構造が形成させたことに依る。

【0046】

【発明の効果】本発明に依れば、GaAs_{1-x}P_x(0≤

$X \leq 1$) 発光層に含硼素 III-V 族化合物半導体層を接合させたヘテロ接合構造を利用して発光素子を構成することとしたので、発光強度に優れる化合物半導体発光素子を提供できる。

【0047】特に、 $GaAs_{1-x}P_x$ ($0 \leq x \leq 1$) 発光層以上の禁止帯幅を有する含硼素 III-V 族化合物半導体層をヘテロ接合させる構成とすると、発光の外部への取り出し効率を向上させることができ、従って発光強度に優れる化合物発光素子を提供できる。

【0048】また、発光層にヘテロ接合させる含硼素 III-V 族化合物半導体層を砒化リン化硼素 (BAsP) 混晶から構成することとすると、発光層に対してキャリアの「閉じ込め」或いは発光を外部へ透過できる機能層を簡便に構成でき、従って高発光強度をもたらすヘテロ接合構造を備えた化合物半導体発光素子を提供することができる。

【0049】また、発光層にヘテロ接合させる含硼素 III-V 族化合物半導体層を発光層を形成する温度以下の温度で形成することとすると、被熱に因る発光層との p-n 接合界面の乱雑化を回避でき、整流特性に優れる高発光強度の化合物半導体発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

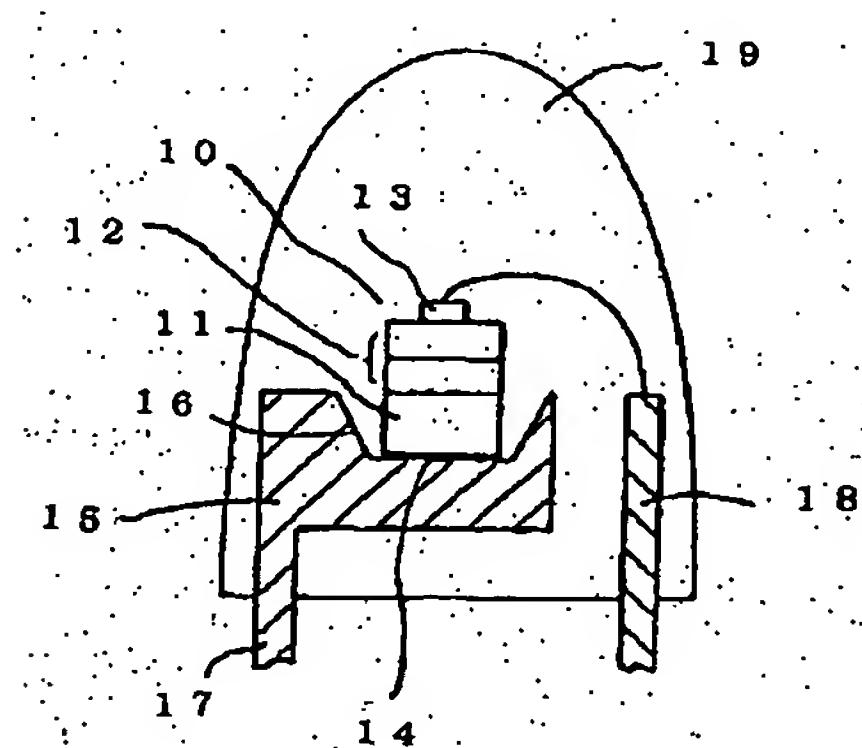
【図1】本発明に係わるランプの構成を示す断面模式図である。

【図2】実施例1に記載のGaPヘテロ接合型LEDの断面模式図である。

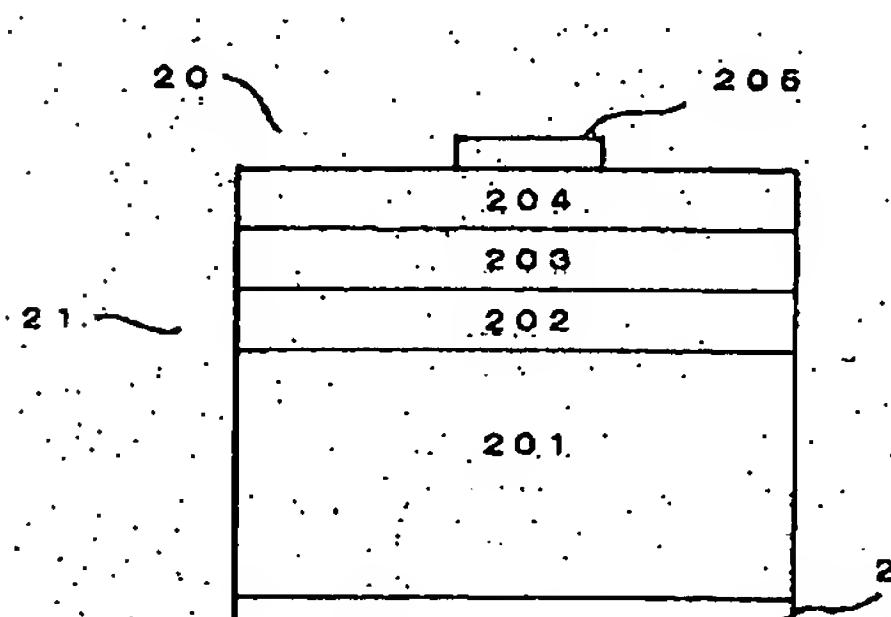
【図3】実施例2に記載のGaPヘテロ接合型LEDの断面模式図である。

【図4】実施例3に記載のGaAsPヘテロ接合型LE 30

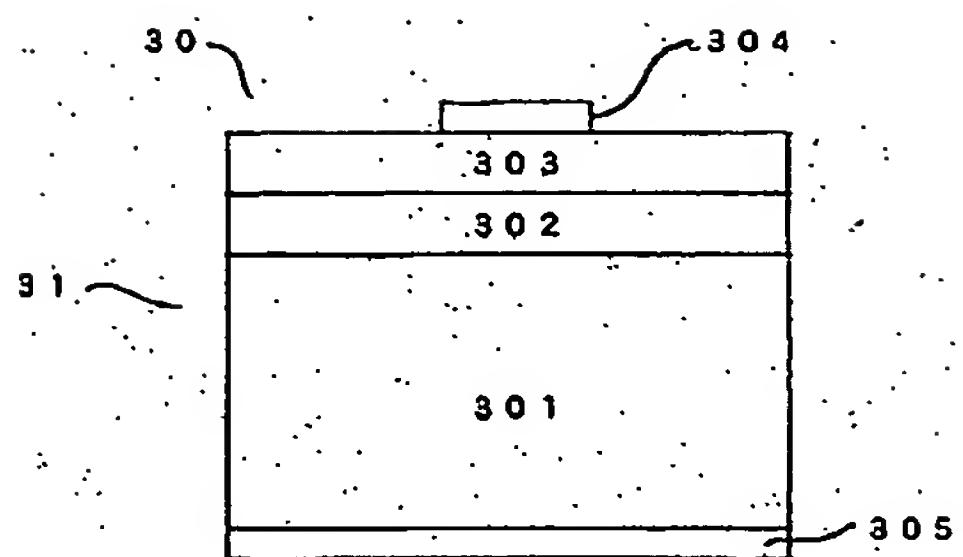
【図1】



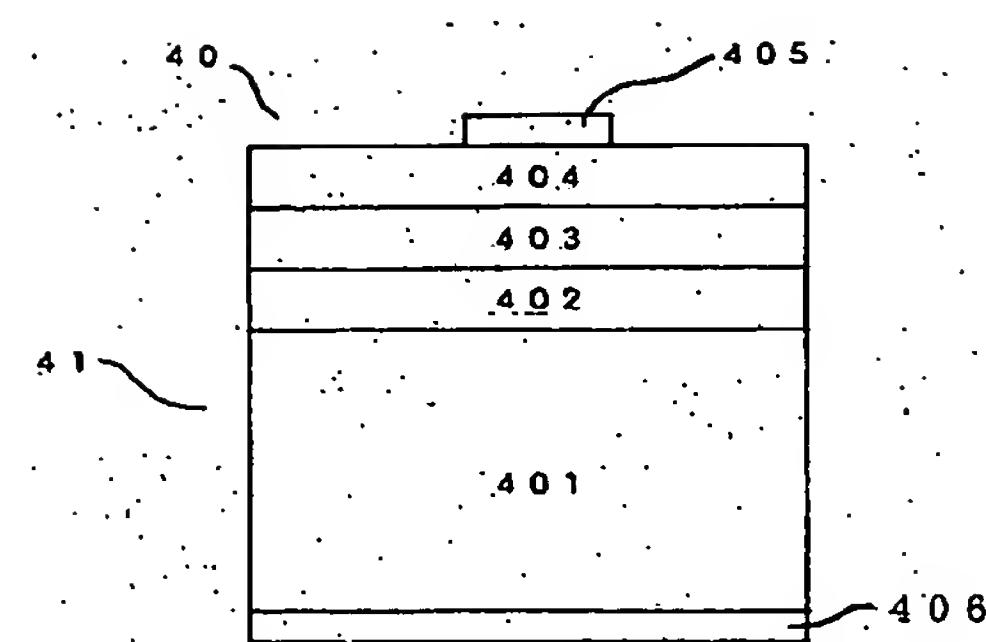
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.